Über das ätherische Oel

von

Phellandrium aquaticum

und das in demselben enthaltene Terpen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

CARL BAUER

AUS

POTSDAM PROV. BRANDENBURG.

FREIBURG IN BADEN
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN
1885.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Die höchst charakteristischen Eigenschaften der Oele im Allgemeinen: Ihre verhältnissmässig leichte Entzündlichkeit unter Erzeugung einer hellen Flamme, ihre Unlöslichkeit in Wasser und auch sonstige specifische Merkmale, die den Oelen mineralischen, pflanzlichen und thierischen Ursprungs gemeinsam sind, waren schon im frühen Alterthum bekannt. — So geschieht bereits in der Bibel sowohl wie im Homer des Olivenöles und auch anderer Oele Erwähnung, und die Feuersäulen der durch irgend welche äusseren Einflüsse entzündeten Naphta, welche seit Jahrhunderten an den Küsten des Kaspischen Meeres zu Tage tritt, zwangen den umliegenden Völkerschaften einen eigenen Kultus auf, der theilweise bis heute in diesen Districten erhalten geblieben ist. — Plinius, der hervorragendste Naturforscher des Alterthums beschreibt in seinem Werk (Plinius, hist. nat., lib. XV, I—VI) das Olivenöl und knüpft an diese Beschreibung einen Bericht über die damals bekannten Oele, welche er im Gegensatze zu diesem „Olea fictata“ nannte uud lässt sich auch über die medicinische Verwendung dieser Oele ziemlich breit aus (lib. XXIII. XL=L.) Später versuchte die Alchemie aus den Oelen das aqua vitae darzustellen, und hat, wenn auch in dieser Hinsicht erfolglos, doch manche

dankbaren Aufschlüsse über die Natur einzelner Oele gegeben. — Paracelsus beschäftigte sich, ganz der Zeitperiode entsprechend, viel mit ihrer Darstellung zum Zweck der Heilkunde. —

Im 16. Jahrhundert wurden die Oele nach ihrem verschiedenen Verhalten aus ihren Stammsubstanzen vermittelst Destillation, oder auf andere Weise gewonnen, und wurden mit den Namen olea destillata und olea secreta bezeichnet, welche Bezeichnungen 1787 auch von der antiphlogistischen Nomenklatur aufgenommen und in die noch geltende Bezeichungen „flüchtige und fixe Oele“ umgewandelt wurden. (Kopp. Geschichte der Chemie Th. IV. p. 391. Braunschweig 1847.)

Unserem Jahrhundert blieb es vorbehalten, die Constitution dieser Naturkörper zu erklären, und Chevreul sprach in seinen „Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale 1823“, durch den Verseifungsprocess dazu geführt, seine Ansicht über die Natur der Fette dahin aus, dass sie als Gemenge von Triglyceriden der fetten Säuren anzusehen seien. — Ebenso war man bestrebt, die ätherischen Oele ihrer chemischen Natur nach kennen zu lernen, nachdem bereits im 17. Jahrhundert die Eigenthümlichkeit einzelner, feste krystallinische Stoffe abzuscheiden, sowie beim Zusammentreten mit Salpetersäure sich zu entzünden, erkannt war.

Der durch die Flüchtigkeit solcher in ihnen enthaltenen Oele bedingte starke Geruch der Pflanzen der Familie der Umbelliferen, Aurantiaceen, Alyrtaceen, Laurineen, Cupressineen, Abietinen und Amomeen forderte den Forscher geradezu heraus, sich mit den Untersuchungen der Destillationsproducte dieser Pflanzen, in welchen sie am häufigsten in den Blüthen, Saamen, Fruchtschaalen, weniger in den Blättern, der Rinde, den Wurzeln und dem Holz vor-

kommen, zu beschäftigen. Es ist bereits mit grösster Gewissheit nachgewiesen worden, dass in allen Phanerogamen ätherische Oele existiren, während man solche in den Destillationsprodukten der Cryptogamen bis jetzt noch nicht nachgewiesen hat. — Durch diese Untersuchungen wurde die Annahme bestätigt, dass der grösste Theil dieser Classe von Oelen nicht einfacher, sondern zusammengesetzter Natur sei, so dass sie Dumas (Ann. de Chiem et de Phys. t. L. p. 225. Paris 1862) in: les huiles uniquement composées de carbone et d'hydrogène, les huiles essentielles oxigénées et les huiles essentielles, qui admettent dans leur composition un nouvel élément, eintheilte.

Die ätherischen Oele bilden keine geschlossene chemische Gruppe, sie sind theils Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_{10}H_{16}$, die in naher Beziehung zum Cymol stehend in dieses umgewandelt werden können, theils enthalten sie Sauerstoff und sind Gemenge von Terpenen mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Körpern. Namentlich begegnen wir den letzteren Verbindungen in allen Gruppen der organischen Chemie. — So finden wir im Zimmtöl den Zimmtsäurealdehyd, im Rautenöl das Methylnonylketon, in Gaultheriaöl den Salicylsäuremethyläther, im Thymianöl das Thymol und im Bittermandelöl den Benzaldehyd u. s. w.

Andere ätherische Oele sind hingegen bezüglich ihres chemischen Verhaltens noch nicht genügend erforscht, zu ihnen gehört auch das Oel des Wasserfenchels „oleum phellandrii", von welchen folgende Untersuchungen handeln werden.

Historischer Theil.

Schon Plinius erwähnt unter dem Namen Phellandrium eine zum medicinischen Gebrauch dienende Wasserpflanze, beschreibt sie aber so fragmentarisch, dass es unmöglich ist, unsern Wasserfenchel oder irgend eine andere im Wasser wachsende Dolde danach zu erkennen.

In späterer Zeit wurden die Saamen gegen Krankheiten der Pferde gebraucht und gelangten im Jahre 1739 durch Dr. Ernsting, welcher sie als Mittel gegen die Lungenschwindsucht mit Erfolg anwendete, zu einer gewissen Berühmtheit.

Die ersten Untersuchungen über die vorwaltenden Bestandtheile dieser Saamen stammen von Herz und Berthold. Danach enthalten 100 Th. dieser Saamen: ätherisches Oel 1.5, fettes süssliches in Alkohol ziemlich leicht lösliches Oel 5.1, Wachs 2.6, Harz 4.4, Extractivstoffe 8.1, Gummi 3.5, Faser 72.5 und Verlust (auf 100) 2.3.

Fickinger erhielt durch Destillation der Saamen mit $^1/_6$ Th. kaustichem Kali, $^1/_4$ Th. Kalk und 6 Th. Wasser eine milchige Flüssigkeit von scharfen Geruch und Geschmack: Auf der Oberfläche derselben schwamm ein Oel von gelbbrauner Farbe, welches sich an der Luft verflüchtigte und ebenso wie die Saamen einen penetranten Geruch und scharfen Geschmack besass.

Sein spec. Gewicht betrug bei 19° C. 0.8526, es reagirte neutral und zeigte, ausser wenn es in starken Dosen angewandt wurde, keine narkotische Wirkung.

Hutet laugte die Saamen mit Aether aus, sättigte die ätherische Flüssigkeit mit Kali, destillirte den Aether ab, neutralisirte den Rückstand mit Schwefelsäure und destillirte bei 100°. Es resultirte eine unangenehm riechende Flüssigkeit von Brechenerregendem Geruch, welche in Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich war. Er gab dieser schlecht definirten Substanz den Namen „Phellandrina", sie als wirkendes Princip der Saamen ansehend, weil sie sich so ausserordentlich wirkungsvoll auf den thierischen Organismus zeigte.

Die jüngste chemische Arbeit über das Oleum phellandrii rührt von S. Pesci (Rivista di Chimica, Medica, Farmaceutica, Tossicologie e Farmacologia Vol. I fasc. V. diretta da Albertoni e T. Guareshi) her. Dieser Forscher hat aus dem von den Saamen durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltenen Oel durch fractionirte Destillation einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung der Terpene abgeschieden und demselben den Namen Phellandren gegeben. Derselbe bildet eine farblose, sehr flüchtige, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Benzol löslich ist. — Das Phellandren lenkt die Fläche des polarisirten Lichtes bei einer Flüssigkeitsschicht von 200 mm. Dicke um 28.65° nach links ab und passt auch in seiner Dampfdichte auf die Formel der Terpene $C_{10}H_{16}$. In Glasröhren eingeschmolzen und auf 140—150° C. erwärmt, bildet es eine gelatinöse Masse, welche in Aether gelöst und mit Aether-Alkohol geschüttelt ein weisses geruch- und geschmackloses Pulver fallen lässt, das Pesci nach

der Formel C_{20} H_{32} zusammengesetzt annimmt. Seine Versuche mit Chlorwasserstoff auf Phellandren ergaben keine einheitlichen Verbinduugen, vielmehr ein nicht zu trennendes Gemenge von Mono- und Bichlorhydrat.

Diese Arbeit gelangte übrigens erst zu meiner Kenntniss, als meine Untersuchungen gerade über diese Punkte bereits beendigt waren.

Eigene Untersuchungen.

Das von mir in Untersuchung genommene Oel wurde unter Garantie der Reinheit von Gehe & Co., später von Schimmel, (Leipzig,) bezogen und war durch die Zuvorkommenheit genannter Firmen jedesmal frisch bereitet worden.

Dasselbe besass beim Empfang eine weingelbe Farbe, welche im Lauf der Zeit trotz Abschluss des Lichtes dunkler wurde, einen durchdringenden Geruch, scharfen Geschmack und neutrale Reaktion. Sein spec. Gew. ist bei 15° C. 0.8514. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich aber mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Chloroform in jedem Verhältniss. Einer Temperatur von — 25° C. ausgesetzt, bleibt es flüssig. Im Wild'schen Halbschattenapparat ergab sich bei Anwendung einer 200 mm. langen Schicht eine Drehung nach rechts 25° 24′, 25° 23′, 25° 24′ ein Durchschnitt von 25° 23′ 40″; bei Anwendung einer 100 mm. langen Schicht, das Mittel von drei gleichen Resultaten zu 12° 42′. Das Oel zweiter Sendung ergab bei drei gleichen Untersuchungen im 200 mm. Rohr 31° 1′ und bei drei Untersuchungen im 100 mm Rohr 15° 30′, Das Lichtberechnungsvermögen wurde durch das Abbe'sche Refractometer zu 1,4915 gefunden. Die Elementarzusammensetzung des Oeles ergibt sich aus folgenden Analysen:

I. 0.2816 gr. gaben 0.9077 gr. CO_2, u. 0.2915 gr. H_2O.
II. 0.2385 gr. „ 0.7663 gr. „ „ 0.2492 gr. „

Gefunden: I. 87.90% C. 11.49% H.
II. 87.64% C. 11.61% H.

Das vorliegende Oel wurde nun behufs Trennung der dasselbe zusammensetzenden Bestandtheile der fractionirten Destillation unterworfen, und die erhaltenen Fractionen behufs Feststellung der in ihnen vorhandenen Sauerstoffmengen der Elementaranalyse unterzogen. Dasselbe begann bei 82° C. zu sieden und gingen bei dieser Temperatur wenige Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit von alkolischem Geruch über. Ich fing von 82—100° und von 100—170° C. nur geringe Quantitäten auf. Da bei beiden Fractionen unbedeutende Wassermengen mit übergegangen waren, liess ich die Destillate unter wiederholtem Durchschütteln mehrere Monate über Chlorralcium stehen. Die vorher wasserhellen Flüssigkeiten waren während dieser Zeit syrupös geworden und hatten eine gelbliche Farbe angenommen, welche Eigenschaften sie selbst nach dem Abfiltriren nicht verloren. Die behufs der Identificirung dieser Fractionen vorgenommenen Elementaranalysen lieferten ganz abnorme Resultate, welche darin ihre Erklärung fanden, dass das Platinschiffchen nach beendigter Verbrennung mit einer bedeutenden Menge Chlorcalcium bedeckt war.

Ich nahm nun, nachdem ich beide Flüssigkeiten nebst dem Chlorralcium in ein kleines Siedekölbchen gebracht hatte, die Destillation aus dem Wasserbade vor und erhielt kleine Mengen einer zwischen 80—81° übergehenden Fraction von alkoholischem Geruch. Nachdem ich dieselbe längere Zeit im Exiccator getrocknet hatte, schritt ich zur Elementaranalyse.

I. 0.4924 gr. gaben 0.9487 gr. CO_2, u. 0.5859 gr. H_2O.
II. 0.497 gr. „ 0.943 gr. „ „ 0.588 gr. „
III. 0.3871 gr. „ 0.7455 gr. „ „ 0.4593 gr. „

Für die Formel C_2H_6O:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 52.17	C = 52.54	51.74	52.52
H = 13.04	H = 13.22	13.14	13.18
O = 34.79	O = 34.24	35.12	34.30

Leider war durch diese Analysen die ganze Menge des Körpers verbraucht, so dass zu einer Dampfdichten Bestimmung nicht geschritten werden konnte. Schon die Eigenthümlichkeit der Fraction, mit Chlorralcium zu krystallisiren, lies annehmen, dass Aethylalkohol vorliegt, und wurde derselbe auch später in einem von Schimmel bezogenen Oele, allerdings in noch kleinerem Maasse auf dem angegebenen Wege erhalten, durch die Jodoformreaction zweifellos nachgewiesen.

Eine zwischen 140 und 170° C. aufgefangene Fraction ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate.

0.1679 gr. ergaben 0.534 gr. CO_2, und 0.1748 gr. H_2O.

Gefunden:

C = 86.73% H = 11.57% O = 1.70%.

Bei 170° C. ging eine bedeutende Menge einer öligen, aromatisch riechenden Flüssigkeit über, die bis 172° aufgefangen ungefähr 50—60% der angewandten Oelmenge ausmachte. Durch wiederholtes Fractioniren erhielt ich daraus ein bei 170° C. siedendes Produkt, welches ich der Elementaranalyse unterwarf.

I. 0.245 gr. gaben 0.7917 gr. CO_2, und 0.262 gr. H_2O.
II. 0.205 gr. „ 0.663 gr. „ „ 0.217 gr. „

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{16}$:	Gefunden: I.	II.
C = 88.24	C = 88.13	88.20
H = 11.76	H = 11.88	11.76

Um das Molekulargewicht dieses Körpers kennen zu lernen, unternahm ich nun eine Bestimmung der Dampf- dichte. Dieselbe geschah nach der zunächst von Gay-Lussac angegebenen, später von Hofmann modificirten Methode im Anilindampf. Ist

m = 0,089 gr. das Gewicht der verdampften Substanz
t = 183° die Temperatur des Dampfes
v = 81,6 Cbc. das Volumen des Dampfes in Cbc.
b = 732 mm. der äusere Barometerstand bei 20°
729,4 mm. . . . . bei 0°
h = 502 mm. die Höhe der Quecksilbersäule, bei 0°

über welcher der Dampf sich befindet: b und h auf 0° reducirt.
C = 9,2 die Spannkraft des Quecksilberdampfes bei t°, so ist die Dampfdichte d =

$$\frac{m}{v} \cdot \frac{1+0{,}00367\,t}{0{,}001293} \cdot \frac{760}{b-h-e}$$

und nach Einsetzung obiger Werthe für die betreffenden Zeichen:

$$\frac{0{,}089 \cdot (1+0{,}00367 \cdot 183.)}{81{,}6 \cdot 0{,}00129} \cdot \frac{760}{(729{,}4-502-9{,}2)} = \frac{113{,}0677}{23{,}0220}$$

Hieraus ergiebt sich als gesuchte Dampfdichte d = 4,911, während die berechnete $\frac{136}{28{,}88}$ = 4,707 beträgt, Werthe die einander sehr nahe kommen.

Demnach ist für das Terpen die Molakulargrösse $C_{10}H_{16}$ bestimmt.

Die später aufgefangenen Fractionen:
172°—176°, 176°—180°, 180°—190°, 190°—210° C. waren wasserhell, 210°—225°, 225°—245° C. gelb gefärbt, 245—265° C. tiefgelb, schwach brenzlich riechend, 265°—300° C. grün, während im Kolben ein schwarzes Harz verblieb.

Elementaranalyse der Fraction 172°—176° C.:

I. 0,252 gr. gaben 0,8117 gr. CO_2, und 0,2705 gr. H_2O.
II. 0,151 gr. „ 0,4859 gr. „ „ 0,1654 gr. „

C =	87,77%	87,76%
H =	11,91%	12,16%
O =	0,32%	0,08%

Verbrennung der Fraction 176—180° C.:

I. 0,3096 gr. gaben 0,9991 gr. CO_2, und 0,3218 gr. H_2O.
II. 0,2408 gr. „ 0,7782 gr. „ „ 0,2512 gr. „

C =	88,01%	88,13%
H =	11,54%	11,59%
O =	0,45%	0,28%

Da in den vorhergehenden Sauerstoff-enthaltenden Fractionen der Procentgehalt desselben nur etwas grösser geworden war, und ein Höhersteigen desselben in den höher siedenden Fractionen in Folge des Sauerstoffgehaltes des Gesammtöls nicht gut anzunehmen war, stand ich von der Untersuchung der übrigen Fractionen ab und nahm nur noch eine Elementaranalyse des im Kolben verbliebenen Harzes vor.

I. 0,276 gr. gaben 0,8962 gr. CO_2 und 0,2661 gr. H_2O.
II. 0,2363 gr. „ 0,7705 gr. „ „ 0,2266 gr. „

C =	88,55%	88,92%
H =	10,71%	10,65%
O =	0,74%	0,43%

Wenn die Resultate der Elementaranalysen von den verschiedenen Fractionen verglichen werden,

es erhellt, dass das vorliegende Oel, abgerechnet die minimalen Beimengungen von Aethylalkohol und anderen Sauerstoff enthaltenden Körpern, ein Gemenge verschieden siedender, vielleicht sich auch verschieden verhaltender Terpene ist.

Wie bekannt, geht das Terpentinöl, wie auch alle andern Terpene durch Erhitzen mit verschiedenen Reagentien, durch wiederholte Destillation oder beim Schütteln mit conc. Schwefelsäure in die beständige inactive Modification des Tereben's über, und es war somit die Möglichkeit vorhanden, dass in dem von der Destillation verbliebenen Harz ein ähnlicher Körper, oder ein Polymeres desselben vorhanden sein konnte. Bestärkt wurde diese Vermuthung noch durch die Eigenschaft des Harzes, sich vollständig in Aether zu lösen und aus dieser schwarzen Lösung theilweise als gelbe amorphe Masse durch Alkohol ausgefällt zu werden. Diese Eigenthümlichkeit hoffte ich Zwecks der Reinigung dieses Körpers benutzen zu können. —

Von zwei starkwandigen Glasröhren füllte ich die eine mit 15 gr. reinem Terpen, die andere mit Oel, schmolz diesselben vor der Lampe zu, setzte sie im Dampfbad der Temperatur von 100° und dann im Schiessofen der Temperatur von 120° etwa 36 Stunden aus, ohne eine anderes Resultat als schwache Dunkelfärbung zu erzielen. Ich ging nun successive immer um 10° höher und konnte schliesslich constatiren, dass das Terpen bei 160°, das Oel bei 170° C. längere Zeit erhitzt in eine gelatinöse gelb gefärbte Masse übergegangen war. Ich lösste nun den gelatinösen Inhalt der Röhren in Aether, und liess in die Lösungen tropfenweise unter Umschütteln absoluten Alkohol fallen. Durch dieses gleichmässige Schütteln entstand ein Niederschlag, der dem von Phosphormolybdänsaurem Ammoniak sehr ähnlich sieht. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass ein zu schnelles Tropfen

oder Schütteln ein Zusammenballen des Niederschlages hervorruft, und hierdurch wieder der gelbliche gelatinöse Körper entsteht, der auch beim Schmelzen des trockenen gereinigten Productes gebildet wird. Indem ich nun den stark gelb gefärbten Aether-Alkohol absaugte, den Rückstand wieder in Aether löste, mit Alkohol ausfällte, absaugte und diese Manipulation namentlich bei dem aus dem Rohöl erhaltenen stark gelb gefärbten Product noch öfters wiederholte, resultirte nach dem Trocknen an der Luft und später im Exsiccator ein weisser, ausserordentlich leichter, pulvriger Körper. Derselbe ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Im Polarisationsmikroscop konnte selbst bei 3000facher Vergrösserung weder eine Spur von Krystallisation, noch eine polarisirende Wirkung auf den Lichtstrahl wahrgenommen werden. Durch mehrere Schmelzpunktbestimmungen in sehr fein ausgezogenen Röhrchen wurde constatirt, dass bei 85° C. ein Zusammensintern, bei 88° C. ein Schmelzen dieses Körpers eintritt. — Ich führe unter I die Analyse des aus Rohöl, unter II und III des aus dem reinen Terpen erhaltenen Körpers an:

I.

0.2034 gr. gaben 0.6602 gr. CO_2, und 0.2085 gr. H_2O.

II.

0.215 gr. gaben 0.696 gr. CO_2, und 0.2295 gr. H_2O

III.

0.1735 gr. gaben 0.562 gr. CO_2, und 0.182 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{16}$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 88.24%	C = 88.53%	88.28%	88.28%
H = 11.76%	H = 11.38%	11.86%	11.64%

Um die Molekulargrösse festzustellen, versuchte ich die Bestimmung seiner Dampfdichte nach der schon angewandten Methode, musste aber bald davon abstehen, da die angewandte Substanz bei ihrer Verflüchtigung sich zu zersetzen anfing.

Ein weiterer Weg zur Feststellung der Molecularformel dieses Körpers würde die Untersuchung darzustellender Derivate desselben sein. Ich behalte mir die Einwirkung verschiedener Körper vor, um auf diese Weise zum Ziele zu gelangen. Durch die Eigenthümlichkeit dieses Körpers, sich an der Wärme zu bilden, durch seine Dichtigkeit wie durch seine Unlöslichkeit in Alkohol entspricht er den Terpenen, welche Gladstone mit dem Namen Diterpene bezeichnet hat, und die durch die Formel C_{20} H_{32} ausgedrückt werden.

Einwirkung von metallischem Natrium auf das Oel.

Da in dem Rohöl, wie in den verschiedenen Fractionen geringe Mengen Sauerstoff nachgewiesen worden waren, schien es von Interesse, den Sauerstoffhaltigen Körper kennen zu lernen. Zu diesem Zweck unterwarf ich das Oel der Destillation, und fing zwischen 75° bis 115° C. gesondert auf, um den nachgewiesenen Aethylalkohol und etwaige geringe Wassermengen zu entfernen. Nun verdünnte ich den übrig gebliebenen Theil mit wasserfreiem Petroläther und fügte kleine Stückchen metallischem Natriums hinzu. Es trat anfangs eine ziemlich lebhafte Wasserstoffentwicklung auf, welche aber bald nachliess, da sich in kurzer

Zeit das Natrium mit einer harzähnlichen, braunen Schicht überzogen hatte. Nur durch fortwährendes Schütteln, unter zeitweisem schwachen Erwärmen konnten geringe Mengen eines Körpers erhalten werden, die durch mehrfaches Abpressen zwischen Fliesspapier von dem noch anhaftendem Oel befreit und mit Petroläther nachgewaschen wurde. Eine Natriumbestimmung des so erhaltenen schwach gelb gefärbten Körpers lieferte nachfolgendes Resultat:

0.1832 gr. ergaben 0.0546 gr. Na_2CO_3 entsprechend 0.02409 Na.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{17}ONa$:
13.15% Na.	13.06% Na.

Während andere Bestimmungen in ihren Werthen, vielleicht herrührend von der Art der Behandlung bei verschiedenen Darstellungen durch geringe Beimengungen von kohlensaurem Natrium, etwas zu hoch ausfielen. — Die Frage, ob dieser Körper Borneolnatrium oder eine isomere Natriumverbindung gewesen, hoffe ich später beantworten zu können.

Behandlung des Terpens mit Chlor.

Leitet man getrocknetes Chlorgas in das Terpen, so erfolgt sehr bald unter lebhafter Absorption von Chlor ein Erwärmen desselben. Aus diesem Grunde wurde das Gefäss, welches das Terpen enthielt, von einer Kältemischung umgeben und weiter Chlor eingeleitet. Sehr bald entwickelten sich bedeutende Mengen von Salzsäuregas, während noch ein grosser Theil des Chlorgases absorbirt zu werden schien. Nachdem die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufgehört hatte und das Chlor unabsorbirt entwich, saugte ich durch

die jetzt braunschwarz erscheinende, stark syrupöse Flüssigkeit während 18 Stunden Luft, um das in dieser vertheilte Chlor zu entfernen, behandelte mit kohlensaurem Natron, filtrirte, trocknete und unterwarf der Destillation. Bereits bei 48° C. trat ein Sieden ein, ohne dass trotz continuirlichem Steigen des Quecksilberfadens eine nennenswerthe Fraction aufgefangen werden konnte, bis schliesslich bei der verhältnissmässig niederen Temperatur von 80° C. eine vollständige Schwarzfärbung des Kolbeninhaltes stattfand, und die zähe sich aufblähende Masse bedeutende Mengen von Salzsäuregas ausstiess.

Da Deville in seinen Untersuchungen über Terpentinöl (Annalen der Chemie und Pharmacie 37. S. 176) von einem gechlorten Terpen der Formel $C_{10} H_{12} Cl_4$ schreibt, erhalten durch langsames Einleiten von Chlor in gekühltes Terpen, so verfuhr ich in derselben Weise, um bei dem Phellandren eventuell auf eine ähnliche Verbindung zu kommen. Hierauf schüttelte ich die zähflüssige Masse zunächst wiederholt mit einer Lösung von kohlensaurem Natron später mit Wasser, und liess sie mehrere Tage unter dem Exsiccator stehen. Zwei nach der Carius'schen Methode vorgenommene Chlorbestimmungen ergaben:

I. 0.3148 gr. gaben 0.5203 gr. Ag Cl, entsprechend 40.88% Cl.

II. 0.298 gr. gaben 0.4932 gr. Ag Cl, entsprechend 40.94% Cl.

Werthe, die zwischen denen der Formeln $C_{10} H_{14} Cl_2$, enthaltend 34,65% Cl, und $C_{10} H_{13} Cl_3$, enthaltend 44,46% Cl. liegen und darauf hinweisen, dass ein Gemenge von Chlorverbinduugen oder Chlor- und Salzsäureverbindungen vorliegt. Zu erwähnen ist noch, dass das entwässerte Product vor seiner Filtration, um es zur Chlorbestimmung ganz rein zu erhalten, unter dem

Mikroskop geringe Mengen zierlicher, baumartiger Krystallblättchen zeigte, welche hie und da zu Drillingen verwachsen waren. Ob dieselben ein Chlor- oder Chlorwasserstoffprodukt repräsentirten, konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein Versuch, gechlortes Terpen im eingeschlossenen Rohr unter Druck zu erhalten, lieferte bei der zwei- und dreifachen Chlormenge, welche in Chloroform gelöst dem Oel zugefügt wurde, bei 120° C. geringe Mengen von weissen Krystallnadeln, die nach dem Oeffnen des Rohres unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas sich zersetzten.

Hier, wie auch bei den gleichen Versuchen mit Brom und Jod, wurde das Halogen, um die Heftigkeit der Einwirkung und die dadurch resultirende Verharzung zu mindern, in besondere hohe, offene, in die Einschmelzröhren leicht passende Reagircylinder mit einem Lösungsmittel gebracht: Das Rohr wurde dann zugeschmolzen und in einem sehr schräg gestellten Schiessofen erwärmt. Der Inhalt der Röhren ergab nach dem Abdunsten des Chloroforms eine kampherartig riechende, schwarzbraune, zähe Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigte.

Behandlung des Terpens mit Brom.

Da Deville analog der Chlorverbindung auch ein vierfach gebromtes Terpen erhalten hatte, saugte ich durch das Terpen im langsamen Strom die berechnete Brommenge, schüttelte die grünschwarze syrupöse, streng riechende Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wusch mit Wasser nach und trocknete im Exsiccator. Bei der Destillation liess es nur

geringe Mengen eines weingelben Produktes übergehen, und entwickelte sehr stark Bromwasserstoffgas unter gleichzeitiger Verkohlung des Kolbeninhaltes. Eine Brombestimmung des angenehm riechenden Destillates ergab:

0.6093 gr. gaben 0.3313 gr. Ag Br, entsprechend 23.12% Br, während das einfach gebromte Product 37.20% Br. erfordert.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung dieser Verbindung wurde nun in einem kleinen Kölbchen, welches mit Rückflusskühler versehen und mit 10 gr. durch Eisessig verdünntes Terpen beschickt war, derart vorgenommen, dass unter sehr schwachem Erwärmen des Kolbeninhalts tropfenweise mit Eisessig verdünntes Brom eingetragen wurde. Sehr bald entwickelte sich Bromwasserstoff und in dem gut gekühlten Rückflusskühler schieden sich geringe Mengen sehr zarter, rother baumförmiger Krystallnadeln aus, welche nach kurzer Zeit wieder verschwanden. Der Kolbeninhalt ergab, der Eindunstung unterzogen, keine Spur von Krystallisation.

Ebenso wurden diese Krystalle durch Einschmelzen des Terpens mit der verlangten zwei- und dreifachen Brommenge und Erwärmen der Rohre auf 100° C. erhalten, fingen aber auch hier wieder bereits im Rohr unter der Handwärme an zu schmelzen und zersetzten sich beim Oeffnen der Rohre unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Eine Verdunstung der Rohrrückstände ergab schwarze schmierige Massen, welche keine Spur von Krystallisation zeigten. Erst nach Beendigung meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Halogen und Halogenwasserstoff wurde ich mit den Resultaten der Einwirkung dieser Körper auf ähnliche Terpene, in einer Arbeit von Wallach (Annalen der Chemie 227

S. 284) bekannt, und hoffe späterhin unter Anwendung der von ihm vorgeschlagenen Methode die Halogenwasserstoffproducte, wie die Tetrahalogenproducte rein darstellen zu können.

Behandlung des Terpens mit Jod.

Jod wirkt ebenso, wie auf Terpentinöl, ausserordentlich energisch auf das Terpen ein und veranlasst, in grösseren Mengen plötzlich hinzugesetzt, ein Entflammen desselben. Aus diesem Grunde wurden die zur Bildung eines Bijodids verlangten Mengen Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst und dem mit demselben Verdünnungsmaterial versetzten Terpen, welches in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben schwach erwärmt wurde, mittelst eines Tropftrichters langsam hinzugefügt.

Sehr bald fand in dem Kolben eine lebhafte Einwirkung unter Abspaltung von Jodwasserstoff statt. Nach Beendigung der Operation wurde der Kolbeninhalt wiederholt mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt.

Die schwarze schwere Flüssigkeit, welche hierbei resultirte, fing, der Destillation unterworfen, bereits über 47° C. an zu sieden, nachdem beim Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs schon bei 35° C. ein Sieden der Flüssigkeit eingetreten war, und spaltete bereits bei 75° C. Jodwasserstoff ab. — Eine unter vermindertem Druck vorgenommene Destillation liess wohl ein constant siedendes Product erhalten, das sich aber in sehr kurzer Zeit, erst einmal in Berührung mit der Luft,

durch ausgeschiedenes Jod roth färbte. Keine besseren Erfolge wurden bei dieser Darstellung unter Gegenwart von Jodsäure erzielt, ebensowenig bei dem Einschmelzen des Terpens mit Jodmengen, gelöst in Chloroform, welche zur Bildung des ein-, zwei- oder dreifach jodirten Produktes benöthigt wurden.

Es fanden sich wohl geringe Mengen kleiner gelber Täfelchen in dem gleichzeitig ausgeschiedenen Jod vor, deren Natur in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit aber nicht näher festgestellt wurde.

Behandlung des Oeles mit Chlorwasserstoff.

Characteristisch für viele Terpene ist die Bildung von festen Verbindungen beim Einleiten von Clorwasserstoffgas. — Behufs Darstellung eines Monochlorhydrats wurde trockenes Chlorwasserstoffgas in 30 gr. des durch Eis gut gekühlten Rohöls eingeleitet, bis keine Absorbtion mehr erfolgte. Die Flüssigkeit, welche Salzsäuredämpfe ausstiess und eine braunschwarze Farbe angenommen hatte, wurde zuerst mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, später mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie war durch diese Manipulationen in eine gelbliche Flüssigkeit von angenehmen, stark an Lavendelblüthen erinnernden Geruch übergegangen, welche selbst bei einer Temperatur von — 22° C. keine Spur eines festen Körper ausschied. Eine Verbrennungsanalyse lieferte folgende Resultate:

0,3177 gr. Substanz gaben 0,833 gr. CO_2 u. 0,2835 gr. H_2O

Daraus berechnet sich:

C = 71,58% H = 9,91%.

Bleibt Rest auf Cl = 18,51%.

Während die einige Tage später vorgenommenen Chlor-

bestimmung mittelst chlorfreiem aus Marmor bereiteten Aetzkalk ergab:

I.

0,583 gr. Substanz ergab 0,368 gr. Ag Cl = 15,61% Cl.

II.

0,5428 gr. Substanz ergab 0,3385 gr. Ag Cl 15,42% Cl.

Die Substanz, welche mit Aether verdünnt und einigen Tropfen Eisenchlorid auf einem Uhrglas verdunstet eine schön violette Farbe zeigte, (nach Ribau eine Reaction auf die Bichlorhydrate), fing der Destillation unterworfen, bei 52° C. an zu sieden, und liess unter rapidem Steigen des Quecksilberfadens des Thermometers bis 132° nur ein paar Tropfen eines wasserhellen Productes übergehen. Zwischen den Temperaturgraden 132—190° C. destillirte nun der grösste Theil der Flüssigkeit über, bis schliesslich bei 195° eine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfand und im Destillationskolben ein stark nach Salzsäure riechendes, schwarzes Harz verblieb. Als ich nach mehrwöchentlicher Unterbrechung die Untersuchungen über diesen Körper, ich hatte die noch übrige Hälfte des direct erhaltenen, schon entsäuerten Productes unter dem Exsiccator stehen lassen, wieder aufnehmen wollte, fand ich denselben an einem andern, den Strahlen der Mittagssonne ausgesetzten Platz vor: Die ursprünglich schön weingelbe Farbe war einem dunkeln Rothbraun gewichen, und die Glocke des Exsiccators war noch in bedeutenderem Maasse wie früher im Innern mit dem obigen Product überzogen.

Ein Lackmuspapier wurde lebhaft geröthet, so dass ich mich veranlasst sah, die Flüssigkeit von Neuem bis zur Neutralität mit Wasser zu waschen. Nachdem ich einige Zeit am dunkeln Ort über Chlorcalcium getrocknet hatte, nahm ich eine Chlorbestimmung vor.

I.

0,3183 gr. Substanz ergaben 0,16485 gr. Ag Cl, entsprechend 12,77% Cl.

II.

0,3311 gr. Substanz ergaben 0,17585 gr. Ag Cl, entprechend 13,13% Cl.

Ich glaube hier erwähnen zu müssen, dass Pesci die Verbindung durch Einleiten von Salzsäuredämpfen in das mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnte Terpen darzustellen versuchte, und aus der gereinigten Flüssigkeit vermittelst Destillation ohne constanten Siedepunkt einen Körper erhielt, der bei der Verbrennung mit Kalk folgende Chlorgehalte ergab:

Cl 12,93% 12,75%.

Ebenso fand R. Müller, welcher ein Terpen aus dem Oele der Früchte von Angelica Archangelica mittelst Einschmelzen mit alkoholischer Kalilauge erhalten und dieses in eine Salzsäureverbindung abgeführt hatte, den Chlorgehalt zu 12,85%. —

Die bei 132°—190° C. erhaltene nochmals bis zur Neutralität gewaschene und entwässerte Fraction ergab nachstehenden Chlorgehalt:

I.

0,549 gr. ergaben 0,2162 gr. Ag Cl, entsprechend 9,74% Cl.

II.

0,297 gr. ergaben 0,1165 gr. Ag Cl, entsprechend 9,71% Cl.

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, dass ein Gemenge der Mono- und Bi-Chlorhydrate bei gleichzeitiger Anwesenheit von Terpen, welches vielleicht die Rolle von Krystallwasser vertritt, vorliegt, und dass auf Kosten des vorhandenen Bichlorhydrats in Folge von Zersetzung durch das Sonnenlicht, oder durch erhöhte Temperatur der Chlorgehalt herabge-

drückt wird. Die gefundenen Chlorgehalte des successive sich zersetzenden Productes stimmen denn auch gut mit den berechneten Werthen nachstehenden Schema's überein.

$3\,C_{10}H_{16}, 2\,HCl + 4\,C_{10}H_{16}$ enthaltend 18,51% Cl.
$2\,C_{10}H_{16}, 2\,HCl + C_{10}H_{16}\,HCl + 4\,C_{10}H_{16} = 15{,}51\%$ Cl.
$C_{10}H_{16}, 2\,HCl + 2\,C_{10}H_{16}, HCl + 4\,C_{10}H_{16} = 12{,}98\%$ Cl.
$C_{10}H_{16}, \quad HCl + 2\,C_{10}H_{16}, HCl + 4\,C_{10}H_{16} = 10{,}02\%$ Cl.

25 gr. des Oeles wurden nun unter Erwärmen in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit einem Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases behandelt. Auch hier erfolgte längere Zeit Absorption, bis endlich nach Beendigung des Processes das erhaltene Product einer fractionirten Destillation im luftleeren Raum unterworfen wurde. Die ersten wasserhellen Tropfen gingen bei Eintritt des Siedens: einer Temperatur von 30°—33° C. und einen um 19 mm. verminderten Barometerstand über, der grösste Theil folgte bei 80—83° C. und einem um 29 mm. vermindertem Barometerstand.

Eine Chlorbestimmung der letzteren Fraction ergab noch folgende Resultate:

I. 0,8424 ergaben 0,4372 gr. Ag Cl, entsprechend 12,83% Cl.
II. 0,81 gr. ergaben 0,419 gr. Ag Cl, entsprechend 12,77% Cl.

Versuche, die Chlorwasserstoffverbindungen mit einer stärkeren Salzsäure im eingeschlossenen Rohr unter successive erhöhten Temperaturen darzustellen, ergaben keine Resultate. Es verblieben hierbei Oel und Salzsäure in getrennten Schichten, von denen das erstere sehr bald verharzt wurde.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dass das zuletzt von der Zersetzung der Salzsäureverbindung

verbliebene Product nicht mehr die schon erwähnte characteristische Farbenreaction mit Eisenchlorid ergab. —

Behandlung des Oeles mit Salpetriger Säure.

Cahours hatte das Oel der Saamen des Bitterfenchels untersucht und dasselbe aus zwei Oelen zusammengesetzt erkannt, von denen das schwer flüchtige, bei 225° C. siedend, als Anethol $C_{10}H_{12}O$ definirt ist, während er das leichter siedende Product zwar nicht isoliren, selber aber aus seinem Verhalten gegen Stickoxyd doch für ein Terpen ansprechen konnte. — Cahours hatte behufs Darstellung dieser Verbindung einen Strom von Stickoxydgas durch das Oel geleitet und dadurch feine seidenglänzende Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 100° C. erhalten, welche im verdünnten Alkohol kaum löslich waren. Er hielt sie nach der Formel $C_{15}H_{21}(NO)_4$ zusammengesetzt. (Annalen der Chemie und Pharmacie 41. S. 75). — Bunge stellte 30 Jahre später aus demselben Oel, durch Schütteln desselben mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, zu welchem allmählig gewöhnliche Essigsäure gesetzt wurde, dieselben Nadeln dar und gab ihnen die Formel $C_{10}H_{15}(N_2O_3)$. (Zeitschrift für Chemie V. S, 579). Den Anweisungen des letzteren folgend, erhielt ich durch wiederholten Zusatz von Essigsäure zu dem Gemisch des Oeles mit festem salpetrigsaurem Kali unter fortwährendem Schütteln einen rothen schmierigen Kuchen, der wiederholt mit Alkohol behandelt kleine weisse mikroskopische Nadeln zurückliess. Das Filtrat war tief roth gefärbt, von ausserordentlich stechendem zu Thränen reizendem Geruch

und bewirkte auf die Gesichtshaut gebracht ein äusserst heftiges Brennen. Eine Destillation behufs Weiteruntersuchung desselben führte zu keinem Resultat. — Ein Theil der erhaltenen Krystalle mit etwas Natrium erwärmt, mit Eisenvitriollösung versetzt, abfiltrirt, unter Zusatz von Eisenchlorid und überschüssiger Natronlauge erwärmt, ergab beim Ansäuern mit Salzsäure einen Niederschlag von Berlinerblau. Eine Schmelzpunktbestimmung der Krystalle ergab eine Schmelztemperatur von 100° C., während eine versuchte Sublimation nicht gelang, da bei Erhöhung der Temperatur eine Zersetzung der Masse eintrat.

Eine mit dem gereinigten und getrockneten Product vorgenommene Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte folgende Resultate:

0,1955 gr. Substanz ergab bei 749 mm. Barometer, und einer Temperatur von 18° C. nach der Formel $G = \frac{V\ B\ 0{,}0012562}{760.\ (1 + 0{,}00367\ +)}$ einen Stickstoffgehalt von 13,24% N.

Zwei Elementaranalysen ergaben:

1. 0,2115 gr. ergaben 0,4431 gr. $C\,O_2$, und 0,1483 gr. $H_2\,O$.
2. 0,225 gr. ergaben 0,4711 gr. $C\,O_2$, und 0,157 gr. $H_2\,O$.

	I.	II.
C =	57,13%	57,10%
H =	7,78%	7,84%

Berechnet:

Für die Bungische Formel: $C_{10}\,H_{15}\,N_2\,O_3$:		Für $C_{10}\,H_{16}\,N_2\,O_3$:	
C =	56,87%	C =	56,60%
H =	7,10%	H =	7,54%
N =	13,27%	N =	13,20%
O =	22,74%	O =	22,64%

Da Versuche, durch Reduction die Art und Weise der Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff aufzuklären, erfolglos blieben, und das erwartete Amidoderivat nicht erhalten wurde, muss angenommen werden, dass die Gruppe $N_2 O_3$ in sich geschlossen an das Terpen addirt ist, wofür auch nachstehende Formel zu sprechen scheint:

$$2\,K\,N\,O_2 + 2\,C\,H_3\,COO\,H + C_{10}\,H_{16} = C_{10}\,H_{16}\,N_2\,O_3 + 2\,C\,H_3\,COO\,K + O\,H_2.$$

Die Annahme, dass dieser Körper mit zu der Kategorie der Pseudonitrole gehören könne, wird durch das Ausbleiben eines Amidoderivates hinfällig.

Ein Versuch, die Bildung dieser Verbindung auf dem Dampfbade unter vielfachem Umschütteln zu begünstigen, liess wohl den ganzen Kolbeninnhalt erstarren, ergab aber beim Reinigen, dass die gebildeten Krystalle, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether sind. Es hatte sich bei diesem Process fast ausschliesslich saures essigsaures Kali ausgeschieden.

Oxydationsversuche:

Behandlung des Oeles mit Kaliumpermanganat.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Phellandriumöl ein, indem sie von demselben entfärbt wird. Da es sich hauptsächlich um die Gewinnung von Säuren handelte, so fügte ich zu den in Arbeit genommenen 30 gr. des Rohöls nach und nach 120 gr. von Kaliumpermanganat in stark verdünnter Lösung

hinzu, bis nach 48 Stunden bei Zusatz der letzten Portion nur noch sehr langsam eine Entfärbung eintrat, und nur noch wenige Oeltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen. Ich hatte die Oxydation in einem drei Liter fassenden Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler unter Erwärmen im Wasserbade vorgenommen und dampfte von Zeit zu Zeit die abgezogene, schwach gelb gefärbte filtrirte, Lösung auf etwa 1 Liter ein. Schon beim Oxydiren, und noch stärker beim Eindampfen, trat ein prachtvoller an Hyacinthblüthen erinnernder Geruch auf. Um diesen riechenden Körper abzuscheiden, schüttelte ich die gesammte Oxydationsflüssigkeit mit Aether und erhielt so wohl sehr geringe Mengen eines ölartigen Körpers, der aber bei der Destillation mit dem Aether fortgerissen wurde, so dass ich von einer ferneren Untersuchung desselben Abstand nehmen musste. — Ich möchte hierbei erwähnen, dass aus dem Terpentinöl allerdings auf anderem Wege ein Körper $C_{10}H_{16/2}H_2O$ erhalten wird, der bei 168° C. siedend ebenfalls ein nach Hyacinthen riechendes Oel bildet.

Nach dem Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit verblieben auf der concentrirten Lösung wenige Tropfen eines schwach gelb gefärbten Oeles, das nach der Extraction mit Aether und Abdunsten desselben einen frappanten an Wanzen erinnernden Geruch und einen scharfen Geschmack besass. Ob die Reduction ammoniakalischer Silberlösung von diesem Körper oder vielleicht von geringen Beimengungen von Ameisensäure herrührte, konnte nicht constatirt werden. — Das Gas, welches bei der Oxydation sich in grosser Menge entwickelte, war Kohlensäure: nachgewiesen durch den beim Einleiten in Barytwasser erhaltenen Niederschlag von Bariumcarbonat.

Das erhaltene Salz wurde nun in einem Kolben mit Schwefelsäure versetzt, wobei eine hef-

tige Entwicklung von Kohlensäure, herrührend von dem gebildeten Kaliumcarbonat stattfand. Durch Zusatz der Schwefelsäure trat in der Flüssigkeit eine Trübung, herrührend von minimalen Mengen eines schwach gelbgefärbten, flockigen Körpers, ein, der abfiltrirt, getrocknet und der Sublimation unterworfen, nur ein Verkohlen ergab. Das Filtrat wurde nun einer Destillation mit Wasserdämpfen so lange unterzogen, bis die übergehenden Tropfen keine saure Reaction mehr zeigten. Bei der Destillation hatte sich bereits in hervorragendem Maasse der Geruch nach Buttersäure bemerkbar gemacht, die bereits vorher durch Erwärmen eines geringen Theils der Kaliumsalze mit Alkohol und Schwefelsäure durch den deutlichen Geruch des Buttersäure-Aethyläthers nachgewiesen worden war. Um die überdestillirten Säuren zu trennen, sättigte ich die Lösung derselben mit Kaliumcarbonat bis zur Neutralität, dampfte ein zur Trockne und zog den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die hierbei in Lösung gegangenen Kalisalze versetzte ich nach Verjagung des Alkohols in wässriger Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer, wobei ein blaugrüner voluminöser Niederschlag entstand. Nachdem dieser Niederschlag gut ausgewaschen, auf Fliesspapier über Schwefelsäure und zuletzt bei mässiger Temperatur im Trockenschrank getrocknet worden war, bestimmte ich seinen Kupfergehalt, indem ich eine gewogene Menge im Tiegel einäscherte, stark glühte, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure benetzte und nach dem Verdunsten derselben abermals heftig glühte.

I.

0.1400 gr. ergaben 0.047 gr. Kupferoxyd, entsprechend 26,77% Cu.

II.

0.404 gr. ergaben 0.136 gr. Kupferoxyd, entsprechend 26.84% Cu.

Eine mit dem fein zerriebenen wie vorher getrockneten Salze vorgenommenen Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0.5187 gr. ergaben 0,769 gr. CO_2 und 0.269 gr. H_2O;
Auf dem Schiffchen verblieben 0 172 gr. Kupferoxyd, entsprechend:
40.50% C. 5.90% H. und 26.58% Cu.

Die Zahlen führen zu der Formel des buttersauren Kupfers:

Gefunden:			Berechnet auf Cu. $(C_4H_7O_2)_2$:
C 40.43%			40.60%
H 5.76%			5.90%
Cu 26.44%	26.77%	26.84%	26.58%

Aus der geringen Löslichkeit des Kupfersalzes, wie der leichten Löslichkeit der aus diesem abgeschiedene Säure in Wasser geht zur Genüge hervor,dass hier nicht Isobuttersäure, sondern die **Normalbuttersäure** vorliegt.

Nachdem ich das vom buttersaurem Kupfer erhaltene Filtrat auf die Hälfte eingedickt und die geringen Mengen buttersauren Kupfers, welche sich beim Erkalten ausschieden, abfiltrirt hatte, säuerte ich das Filtrat mit Schwefelsäure an und fällte das noch vorhandene schwefelsaure Kupfer mit Schwefelwasserstoff.

Nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers wurde das Filtrat der Destillation mit Wasserdämpfen von neuem bis zur Erschöpfung unterzogen, und das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Eine geringe Probe davon gab, in Wasser gelöst und mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht, eine kaum merkliche Reaction auf Ameisensäure, während die Reactionen auf Essigsäure vollständig ausblieben. Das weisse, sich fettig an-

fühlende Salz gab mit Schwefelsäure zusammengebracht einen penetranten an Essigsäure erinnernden Geruch, während es, mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, einen obstartigen Geruch erzeugte. Nach dem Trocknen des fein zerriebenen Salzes bei 125° C. ergab eine Verbrennungsanalyse folgende Resultate:

0.309 gr. Substanz ergaben 0.352 gr. CO_2 und 0.14 gr. H_2O.

Auf dem Schiffchen verblieben 0.170 gr. Na_2CO_3, entsprechend 0.01924 gr. C. und 0.0737735 gr. Na.

Gefunden:			Berechnet für C_2H_5COONa:
C 37.29%			C 37.50%
H 5.03%			H 5.20%
Na 23.87%	24.07%	24.29%	Na 23.95%

1. 0.329 gr. ergaben, im Tiegel geglüht, 0.1825 gr. Na_2CO_3.
2. 0.242 gr. ergaben, im Tiegel geglüht, 0.1355 gr. Na_2CO_3.

entsprechend 24.07% 24.29% Na.

Aus diesen Analysen ist ersichtlich, dass durch die Oxydation als zweite flüchtige Säure Propionsäure entstanden ist.

Die nach dem Abdestilliren mit Wasserdämpfen verbliebene Lösung der festen Säuren gemengt mit schwefelsaurem Kali wurde nun wiederholt mit Aether geschüttelt, dieser zum grössten Theil abdestillirt und der letzte Rest unter dem Exsiccator abgedunstet. Es verblieb eine kleine Menge einer sauer reagirenden, angenehm riechenden, syrupösen Masse, welche selbst nach einem halben Jahr kaum Spuren von Krystallisation zeigte. Die Hälfte davon, der Destillation in einem kleinen Destillirkölbchen unterworfen, ergab keine Resultate, da nach dem Eintreten des Siedens

bei 175° C. eine Wasserabspaltung und Dunkelfärbung ohne nennenswerthe Destillation eintrat. Die mit dem ursprünglichen Product vorgenommenen Elementaranalysen ergaben:

I.

0.3277 gr. ergaben 0.718 gr. CO_2 und 0.233 gr. H_2O.

II.

0.2445 gr. ergaben 0.5343 gr. CO_2 und 0.1772 gr. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$:
C	59.75%	59.50%	C 60.00%
H	7.90%	8.05%	H 8.00%
O	—	—	O 32.00%

Aus den Analysen geht hervor, dass eine Säure von der Formel der Camphersäure vorliegt die Zersetzung oder besser Wasserabspaltung bei 175° C. kann analog, wie bei der Camphersäure durch Bildung des Anhydrids stattgefunden haben. Leider hatte ich diesen Punkt zur Zeit nicht mit berücksichtigt und das Abspaltungsproduct seiner Geringfügigkeit wegen als nutzlos fortgeworfen. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieser Säure durch Oxydation wird noch dadurch erhöht, dass bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf gewisse Theile des Oeles, wie früher erwähnt, eine Verbindung der Formel $C_{10}H_{17}ONa$ gebildet zu werden scheint, die annehmen lässt, dass ihr ein Körper der Formel $C_{10}H_{17}OH$, Borneol oder ein Jsomeres zu Grunde liegt. Bekanntlich wird Borneol durch oxydirende Mittel in Camphersäure übergeführt, und so wäre es von Interesse gewesen, die oben erhaltene Säure gleicher Formel näher kennen zu lernen. Mehrfach erneuerte Oxydationsversuche führten später jedoch zu keinem Resultate, doch hoffe ich,

aus grösseren Mengen der neu darzustellenden Natriumverbindung des Borneols zu letzterem und aus diesem durch Oxydation nochmals zu dieser Säure zu gelangen.

Die von den verschiedenen Oxydationen mit übermangansaurem Kali verbliebenen, auf der Oberfläche der Oxydationsflüssigkeiten schwimmenden Oelmengen wurden mit den durch Alkohol aus den Braunsteinniederschlägen extrahirten und abgedunsteten, ölartigen Flüssigkeiten, welche nicht mehr den Geruch des Phellandriumöles aufweisen, behufs späterer Verarbeitung gesammelt und auf die Seite gestellt. Im Verlauf eines Jahres war die gelbe, fadenziehende, durchsichtige Masse fest geworden und enthielt geringe Spuren von Krystallen. Da dieses Harz noch saure Reaction zeigte, wurde es sechs Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit kohlensaurem Kali gekocht. Auch hier trat wieder ein angenehm süsslicher, an Möhren erinnernder Geruch auf, dessen später beim Kochen der Destillationsrückstände des Oeles mit Kalilauge Erwähnung geschehen wird. Die dunkelbrauue, roth gefärbte Flüssigkeit wurde nun von dem im Kolben verbliebenen Harze getrennt, über Knochenkohle mehrere Male filtrirt, als gelbe Flüssigkeit erhalten, eingedunstet und vermittelst Alkohol wiederholt extrahirt.

Eine kleine Probe des durch Eindunsten der alkoholischen Lösung erhaltenen Salzes ergab, mit Essigsäure angesäuert, auf Zusatz von Gypswasser einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, während ein anderer Theil, mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, den characteristischen Niederschlag von buttersaurem Kupfer erscheinen liess. Die erhaltenen Kaliumsalze wurden nun in einem Kolben mit Schwefelsäure versetzt, wodurch geringe Spuren eines gelben, nicht definirbaren

Körpers ausfielen. Nach Abscheidung desselben wurde, um die flüchtigen Säuren zu entfernen, mit Wasserdämpfen abgetrieben. Nach Neutralisation des sauren Kolbeninhaltes mit kohlensaurem Natron, Eindampfen bis zur Trockne und wiederholter Extraction mit Alkohol wurden geringe Mengen eines Salzes erhalten, das im Wesentlichen aus oxalsaurem Natron zusammengesetzt war. — Das vorher erwähnte, goldgelbe Harz wurde nun behufs Entfernung des beigemengten kohlensauren Kali's mit Wasser gekocht, dadurch aber derartig in Wasser suspendirt, dass es weder durch Filtration mit Saugen, noch durch Abpressen rein erhalten werden konnte, so dass von seiner weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Behandlung des harzigen Rückstandes der Destillation des Rohöls mit Kalilauge.

Das von der Destillation des Rohöls verbliebene schwarze Harz wurde 72 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit Kalilauge gekocht. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes konnte die Flüssigkeit von dem festgewordenen, ausserordentlich spröden Harz abgegossen werden, und schied beim Zusatz von Wasser auf der Oberfläche einen gelblichen, öligen Körper ab, welcher mittelst Scheidetrichter getrennt wurde. Derselbe besass noch in erhöhterem Maasse, als das Harz einen angenehmen, süsslichen, an Möhren erinnernden Geruch und zeigte nach Monat langem Stehen im Exiccator keine Spur von Krystallisation. Der schwach gelb gefärbte, zähe Körper ergab, der Elementaranalyse unterworfen, folgende Resultate:

I.

0.2412 gr. ergaben 0.7105 gr. CO_2, und 0.2042 gr. H_2O.

II.

0.173 gr. ergaben 0.509 gr. CO_2, und 0.147 gr. H_2O.

III.

0.2442 gr. ergaben 0.718 gr. CO_2, und 0.206 gr. H_2O.

	Gefunden:		
C	80.33%	80.24%	80.15%
H	9.45%	9.44%	9.40%

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{14}O$.

C	80.00%
H	9.33%

Leider war durch die Verbrennungen die ganze Menge dieses Körpers verbraucht worden, so dass nicht entschieden werden konnte, ob Cuminalkohol oder ein Isomeres desselben vorgelegen habe.

Die Behandlung der wässrigen Lösung der Kalisalze, nach der bei der Oxydation des Oeles mit übermangansaurem Kali verwandten Methode, ergab die Reaction der Buttersäure.

Behandlung des Oeles mit Salpetersäure.

Die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure $C_{10}H_{16}O_4$ lässt auf den ersten Blick

erkennen, dass dieselbe nicht aus dem Terpen, sondern einer Verunreinigung desselben entstanden ist, so dass auf eine specielle Darstellnng dieser Säure vollständig Verzicht geleistet werden musste. Anders nun verhält es sich mit der Terephtalsäure, welche verschiedentlich durch Oxydation der Terpene erhalten worden ist, und mit deren Darstellung zweifellos der innere Zusammenhang derselben mit der aromatischen Reihe bestätigt wird. — Um diese zu erhalten, brachte ich 250 gr. des Oeles in einen $1^1/_2$ Liter fassenden Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, erwärmte im Luftbade und fügte successive im Verlauf zweier Tage die berechnete Menge Salpetersäuremenge vom spec. Gewicht 1.15 hinzu.

Früher unternommene Versuche, in der Kälte mit stärkerer Säure zu oxydiren, hatten stets eine Verharzung, ja in offenen Gefässen eine Entzündung zur Folge: In dem Kolben entwickelten sich sehr bald bedeutende Mengen von Kohlensäure, deren Gegenwart durch Bildung eines Niederschlages in Barytwasser nachgewiesen wurde.

Nachdem die Salpetersäure verbraucht worden war, und nur noch einige Tropfen eines öligen, intensiv nach Hyacynthen riechenden Körpers abgeschieden waren, schritt ich zur Filtration der stark sauren, weingelben, durch fein gelbe Flocken getrübten Flüssigkeit. Die auf dem Filter verbliebenen Flocken wurden in trockenem Zustande einer Schmelzpunktbestimmung unterzogen, schwärzten sich aber bei 285° C., nachdem der Quecksilberfaden des Thermometers stetig gestiegen war, und wurden ihrer Geringfügigkeit wegen nicht weiter untersucht. Als Rückstand war in dem Kolben ein schwarzer Harzklumpen verblieben, auf welchen ich noch zurückkommen werde. Das stark sauer reagirende, noch Salpetersäure enthaltene Filtrat

wurde nun, um die flüchtigen schon durch den Geruch wahrnehmbaren Säuren zu entfernen, mit Wasserdämpfen bis zur Neutralität der übergehenden Tropfen abgetrieben.

Auch hier gingen noch geringe Mengen dieses angenehm riechenden Körpers über.

Nachdem das saure Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und die Salzmasse zur Trockne eingedampft worden war, schritt ich zur Vorprüfung. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung trat eine Reduktion ein, durch Eisenchlorid wurde in einem geringen Theil der Lösung des Salzes eine Rothfärbung hervorgerufen, mit arseniger Sänre entwickelte sich beim Erhitzen der charakteristische Kakodylgeruch (Alles Zeichen der Anwesenheit von Essigsäure) und auf Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer zu der Lösung des Salzes entstand ein blaugrüner Niederschlag. Es lag somit ein Gemenge von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, vielleicht auch noch anderer Homologen vor. Um die Buttersäure zu entfernen, lösste ich den von kohlensaurem Natron freien Salzrückstand ziemlich concentrirt und setzte eine ebenfalls concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupfer hinzu. Es fiel ein blaugrüner, voluminöser Niederschlag, der filtrirt, abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich im Laufe der Zeit prächtige, blaugrüne, concentrisch gruppirte Nadeln aus, die in alkoholischer Lösung mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, den deutlichen Geruch des Buttersäureäthers geben.

Ein Theil dieser Krystalle wurde nun fein zerrieben, gewogen, längere Zeit im Exsiccator und bei mässiger Temperatur im Trockenschrank bis zur Ge-Gewichtsconstanz getrocknet, verascht, geglüht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure be-

netzt, diese abgeraucht und nochmals scharf geglüht.

1. 0.251 gr. ergaben 0.018 gr. H_2O und 0.0787 gr. Cu O.
2. 0.270 gr. ergaben 0.0192 gr. H_2O und 0.085 gr. Cu O.

Gefunden:

H_2O = 7,17% 7.11%
Cu = 25.04% 24.14%.

Berechnet für $(C_4 H_7 O_2)_2 Cu + H_2O$:

H_2O = 7.04%
H_2O = 24.85%.

Also kommt das vorliegende Salz in seinem Krystallwasser, wie Kupfergehalt den Werthen des reinen buttersauren Kupfers sehr nahe. Ich setzte jetzt die Säure aus dem Kupfersalz nach Ansäuren der Lösung durch Schwefelwasserstoff in Freiheit und stellte (nach Abdunsten des Schwefelwasserstoffs) das Baryumsalz dar, indem ich mit Barytwasser übersättigte, den Ueberschuss desselben mit Kohlensäure ausfällte, abfiltrirte und das Filtrat auf ein kleines Volumen eindampfte. Nach längerem Stehen krystallisirte das Salz in perlmutterglänzenden Blättchen, die abfiltrirt und abgepresst einer Trocken- und Baryt-Bestimmung unterworfen wurden. Das fein zerriebene, vorher gewogene Salz wurde bei 105° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, geglüht, mit einigen Tropfen Salpeter- und Schwefelsäure versetzt, diese abgeraucht, wieder geglüht und nochmal in gleicher Weise verfahren.

1. 0.2428 gr. ergaben 0.0131 gr. H_2O und 0.1743 gr. Ba SO_4.
2. 0.235 gr. ergaben 0.0128 gr. H_2O und 0.168 gr. Ba SO_4.

Gefunden:

H_2O = 5.39% 5.44%
Ba = 42.20% 42.03%

Berechnet auf $(C_4 H_7 O_2)_2 Ba + H^2 O$:

$H^2 O = 5.47\%$

$Ba = 41.64\%$

Aus den Bestimmungen dieser beiden Salze ist die Gegenwart der Normalbuttersäure zweifellos nachgewiesen.

Aus dem Filtrat von dem buttersauren Kupfer suchte ich nun die anderen Säuren rein darzustellen, indem ich die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit wie vorher mit Wasserdämpfen destillirte. Da durch Reaction bereits die Essigsäure, wie die Ameisensäure nachgewiesen, und anzunehmen war, dass Propionsäure noch mit geringen Mengen von Buttersäure vorhanden sei, so wurde behufs ihrer Trennung die von Liebig vorgeschlagene partielle Sättigung, verbunden mit Destillation, in Anwendung gebracht.

Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit unter energischem Umschütteln gedrittelt, ein Theil warm mit Baryt gesättigt, Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und das Filtrat, mit den beiden andern Dritteln gemengt, der Destillation unterworfen. Als nach Möglicheit Alles abgetrieben war, wurde die Hälfte des Destillats wie vorher mit Baryt behandelt und das erhaltene Filtrat mit der andern Hälfte vermischt, und der Destillation unterworfen. Das zuletzt übergegangene wurde schliesslich gänzlich mit Baryt neutralisirt. Die so erhaltenen Portionen der Lösungen der Barytsalze mussten der Hauptsache nach folgendermassen zusammengesetzt sein:

Rückstand von der Destillation:

1. Propionsaurer + Buttersaurer Baryt.
2. Propionsaurer + Essigsaurer „
3. Essigsaurer + Ameisensaurer „

Der Rückstand 3. wurde nun auf etwa 20 cc ein-

gedampft, und die heisse Flüssigkeit mit absolutem Alkohol bis zur entstehenden Trübung versetzt, nach 12 Stunden das auskrystallisirte Salz a abfiltrirt und abgesaugt. Das Filtrat, welches von ameisensaurem Baryt in Folge der völligen Unlöslichkeit desselben in Alkohol frei sein musste, und nur noch essigsauren Baryt enthalten konnte, wurde nach Abdampfen des Alkohols gerade mit Rückstand 2. concentrirt gelöst, und die erhaltene Lösung wie vorher mit Alkohol behandelt. Es musste jetzt essigsaurer Baryt (b) fast rein ausfallen und in der Lösung vorwaltend propionsaurer mit Spuren buttersauren Baryts vorhanden sein. Aus diesem Grunde wurde nach dem Abfiltriren und Absaugen das Filtrat zu 1. gegeben (c.)

Schon das äussere Ansehen der Krystallmasse a liess erkennen, dass ein Gemenge von Salzen vorliege, welches, sofern ameisensaurer und essigsaurer Baryt vorlagen, nicht gut durch fractionirte Krystallisation zu trennen waren. Ich setzte daher die Säuren aus dem Salzgemisch vermittelst Schwefelsäure nach Ueberschichten mit Aether in Freiheit trennte die ätherische Lösung und versetzte nach Abdunsten des Aethers mit Wasser. Die wässrige Lösung wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt und kohlensaures Blei hinzugefügt.

Nachdem bei der niederen Temperatur keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand, wurde der Kolbeninhalt unter dem Exsiccator zur Trockne eingedunstet und mit Alkohol so lange extrahirt, bis ein Tropfen desselben, nach dem Glühen auf einen Porcellandeckel keinen Rückstand hinterliess. Der Rückstand, welcher nur noch in Alkohol unlösliches ameisensaures Blei und kohlensaures Blei enthielt, wurde nun mit grossen Wassermengen erschöpft und die erhaltenen Extractionsflüssigkeiten durch langsames Verdunsten an der

Luft zur Krystallisation gebracht und die lufttrockenen Krystalle der Analyse unterzogen.

Analyse des in Alkohol löslichen Salzes:

1. 0,247 gr. im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknet ergaben 0,036 gr. H_2O und 0,198 gr. Pb SO_4.
2. 0,3473 gr. im Exsiccator zur Gewichtsconstanz getrocknet ergaben 0,0509 gr. H_2O und 0,278 gr. Pb SO_4.

Gefunden.

14,57% H_2O 14,65% H_2O
54,76% Pb 54,68% Pb.

Berechnet für $(C_2H_3O_2)_2$ Pb + 3 H_2O:

14,24% H_2O.
54,61% H_2O.

Analyse des in Wasser unlöslichen Salzes:

1. 0,2186 gr. bei 100° C. getrocknet ergaben 0,2214 gr. Pb SO_4.
2. 0,251 gr. bei 100° C. getrocknet ergaben 0,247 gr. Pb SO_4.

Gefunden.

69,23% Pb. 69,39% Pb.

Berechnet für Pb $(CHO_2)_2$.

Pb = 69.69%

Ein Theil von beiden Salzen wurde nun durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus den Säuren die Baryumsalze dargestellt.

1. 0,368 gr. bei 140° C. getrocknet ergaben 0,025 gr. H_2O, und 0,03122 Ba SO_4.
2. 0,301 gr. bei 100° C. getrocknet ergaben 0,0202 gr. H_2O, und 0,254 gr. Ba SO_4.

Gefunden.

6,79% H_2O. 6,71% H_2O.
49,83% Ba. 49,60% Ba.

Berechnet für $(C_2 H_3 O_2)_2 Ba + H_2 O$:
6,59% $H_2 O$.
50,18% Ba.

Das unter dem Exsiccator getrocknete Barytsalz der anderen Säure wurde nach dem Glühen einer gewogenen Menge als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1. 0,333 gr. ergaben 0,338 gr. Ba SO_4
2. 0,380 gr. 0,386 gr. Ba SO_4

Gefunden.

Ba 59,72%. 59,71%.

Berechnet für $(C H O_2)_2 Ba$:
Ba 60,35%.

Die Flüssigkeit c., welche durch wiederholte Behandlungen der Gemenge der Barytsalze mit absolutem Alkohol erhalten worden war, musste, da von vornherein die Buttersäure entfernt war, nur noch Spuren von essigsaurem Baryt und der Hauptmasse nach, sofern diese Säuren vorhanden, propionsauren Baryt oder Barytsalze der höheren Homologen enthalten. Behufs Trennung derselben wurde die Flüssigkeit c zur Trockne eingedunstet und fractionirt aus Alkohol krystallisirt, Die ersten Producte wurden als verunreinigt mit ameisensaurem und essigsaurem, das letzte mit buttersaurem Baryt angesehen, und die verbliebenen säulenförmigen Krystalle der Analyse unterzogeu.

1. 0.336 gr. ergaben bei 100° getrocknet 0.0207 gr. $H_2 O$, und 0.258 gr. Ba SO_4.
2. 0.314 gr. ergaben bei 100° getrocknet 0.019 gr. $H_2 O$, und 0.242 gr. Ba SO_4.

Gefunden:

$H_2 O$	6.16%	6.05%
Ba	45.14%	45.25%.

Berechnet auf $(C_3 H_5 O_2)_2 Ba + H_2 O$:

5.98% $H_2 O$
45.51% Ba.

Nachdem aus einem Theil dieses Salzes durch Schwefelsäure die Säure freigemacht und in dem überschichteten Aether gelöst erhalten war, wurde dieselbe nach Abtreiben des Aethers bei niederer Temperatur, durch Wasser verdünnt und in einem Kolben mit Rückflusskühler nach Zusatz von frisch gefälltem, gut ausgewaschenen, basisch kohlensaurem Kupfer längere Zeit gekocht. Das hiervon erhaltene blaugrüne Filtrat ergab nach längerer Zeit, der Verdunstung überlassen, schön ausgebildete, tief dunkelgrüne Krystalle, von denen ein Theil feingepulvert der Analyse unterworfen wurde.

1. 0.272 gr. ergaben bei niederer Temperatur getrocknet 0.021 gr. $H_2 O$ und 0.0941 Cu O.
2. 0.297 gr. ergaben bei niederer Temperatur getrocknet 0.0232 gr. $H_2 O$ und 0.103 gr. Cu O.

Gefunden:

$H_2 O$	7.72%	7.81%
Cu	27.63%	27.70%

Berechnet für $(C_3 H_5 O_2)_2 Cu + H^2 O$:

$H_2 O$ 7.92%
Cu 27.91%

Die letzten Krystallisationsproducte der Flüssigkeit c wurden nun bei 105° getrocknet, und eine abgewogene Menge als schwefelsaurer Baryt bestimmt:

0.438 gr. ergaben 0.354 gr. Ba SO_4, entsprechend 47.52% Ba.

$(C_3 H_5 O_2)_2$ Ba verlangt 48.40% Ba.
$(C_4 H_7 O^2)^2$ Ba „ 44.05% Ba.

Das vorliegende Salz ist also der Hauptsache nach

propionsaurer Baryt, vermischt mit geringen Theilen buttersauren Baryt's.

Nach dem Abtreiben der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren, mussten in der im Kolben enthaltenen stark sauren Flüssigkeit nur noch in Wasser lösliche Säuren vorhanden sein. Erst nach Monat langem Abdunsten schieden sich in dem unter dem Exsiccator stehenden Krystallisationsgefäss zierliche, baumförmige Nadeln aus, die nach und nach durch Umkrystallisiren rein erhalten, einer Verbrennung unterworfen wurden.

0.1854 gr. ergaben 0.131 gr. CO_2 und 0.0825 gr. H_2O.

Gefunden:

C = 19.26%
H = 4.94%

Berechnet für $H_2C_2O_4 + 2H_2O$:

C = 19.04%
H = 4.76%

Diese Säure wurde noch zum Ueberfluss in Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt: Sie ergab auf Zusatz von Chlorcalciumlösung einen voluminösen, weissen Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Eine zur Gewichtsconstanz bei 105° C. getrocknete Portion wurde nun auf dem Gebläse heftig geglüht und als Aetzkalk bestimmt.

0.5047 gr. ergaben 0.1931 gr. CaO.

Gefunden:	Berechnet auf $CaC_2O_4 + H_2O$
27,32% Ca.	27,32% Ca.

Das von der Oxydation verbliebene schwarze Harz wurde nun behufs weiterer Untersuchung 12 Stunden lang in einem, mit aufgesetztem Rückflusskühler ver-

sehenen, Kolben mit Natronlauge gekocht. Auch hier konnte der an Möhren erinnernde Geruch eines flüchtigen Körpers nachgewiesen werden.

Nach dem Filtriren fiel aus der stark braunen Flüssigkeit durch Ueberschuss von Salzsäure ein voluminöser braunflokiger Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und mit kohlensaurem Natron gekocht, sich vollständig löste. Um eventuell noch vorhandene flüchtige Producte zu entfernen, wurde mit Wasserdämpfen destillirt, sehr bald aber wegen zu starken Schäumens der Flüssigkeit davon Abstand genommen.

Nun wurde der Kolbeninhalt abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet und stehen gelassen. Es verblieb jetzt eine schmierige, harzartige Masse, welche auf keine Weise gereinigt werden konnte. Durch Extraction mit Alkohol bekam ich wohl grosse Mengen einer braunen Flüssigkeit, welche nach Monat langem Stehen concentrisch gruppirte Nadeln ausschied, deren nähere Natur ihrer Unreinheit und Geringfügigkeit wegen nicht erkannt werden konnte.

Versuche, das Oel mit Salpetersäure vom sp. Gew. 1.1 im zugeschmolzenen Rohr zu erhitzen, ergaben schon bei 120° C. starke Verharzung und neben geringen Mengen schmieriger Producte ausschliesslich Oxalsäure.

Behandeln der wohl aus fünfzehn Einschliessungen zu je 5 gr. Oel herrührenden Harzrückstande mit Natronlauge in der schon angegebenen Weise, liess nach Versetzen der Salzlösung mit Schwefelsäure wieder geringe Mengen der schon erwähnten gelben Flocken fallen. Ausserdem trat beim Destilliren mit Wasserdämpfen der charakteristische Geruch von Buttersäure und Essigsaure hervor. Durch Neutralisiren des Kolbenrückstandes mit kohlensaurem Natron, Filtriren und Eindunsten wurden nach Extraction dieses Rückstandes

mit Alkohol und mehrfachem Umkrystallisiren aus demselben zierliche, baumförmige Krystalle erhalten, welche als oxalsaures Natron erkannt wurden.

Behandlung des Oeles mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Da die Oxydationen mit übermangansaurem Kali, wie die mit Salpetersäure keine Spur von Terephtalsäure ergeben hatten, versuchte ich durch Oxydation mit Chromsäure zu dieser zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden 50 gr. des durch Eisessig verdünnten Oeles in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt und 300 gr. in Eisessig gelöster Chromsäure successive hinzugefügt. Nachdem aus der Grünfärbung der Flüssigkeit die Reduction der Chromsänre constatirt worden, wurde das Ganze der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei gingen grössere Mengen eines öligen Körpers von Cymol-ähnlichem Geruch über, welcher von der Destillationsflüssigkeit durch den Scheidetrichter getrennt, eine saure Reaction, allem Anschein nach herrührend von Beimengungen flüchtiger Säuren, besass. Um diese zu entfernen, schüttelte ich mit Ammoniak tüchtig durch, entfernte dieses, schüttelte mit Wasser nach und liess schliesslich das von diesem getrennte Oel längere Zeit über Chlorcalcium stehen. Dasselbe fing, in einem Fraktionirkölbchen der Destillation unterzogen, bei 140° C. an zu sieden, und ging unter stetigem Steigen des Quecksilberfadens des Thermometers in kleinen Portionen bis 170° C. über. Bei dieser Temperatur trat ein Siedeverzug ein, und nun konnte erst das Uebergehen des nächsten Tropfens bei 175° C. constatirt werden. Es wurden nun die Fractionen

175°—180° C., 180°—182° C. als grösste Mengen und 182°—185° C. aufgefangen, während über 185° C. bereits Zersetzung eintrat. Eine mit der getrockneten Frac- 175—180° C. vorgenommene Elementaranalyse ergab:

86.70% C. 10.79% H:

Ein Procentgehalt, welcher auf keine einheitliche Verbindung hinweist. Auch hier musste von einer weitern Untersuchung der geringen Mengen wegen abgestanden werden. — Das Destillat, welches neben sehr grossen Mengen Essigsäure noch andere flüchtige Säuren enthalten konnte, und schon durch den Geruch die Anwesenheit von Buttersäure wahrnehmen liess, wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das feinzerriebene trockene Produkt, dessen Natriumgehalt vorher durch Glühen einer gewogenen trockenen Menge bestimmt worden war, wurde nun in einem Destillirkolben mit der berechneten Menge Schwefelsäure übergossen und mit Berücksichtigung der Destillationstemperaturen fractionirt aufgefangen. Die Fraction 100°—125° C. wurde als der Hauptsache nach Essigsäure enthaltend bei Seite gestellt, und das vorher übergangene mit dem nachher erhaltenen Destillat vereinigt, durch kohlensaures Natron neutralisirt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Zur Entfernung der etwa noch vorhandenen geringen Spuren Essigsäure, extrahirte ich, die ausserordentlich leichte Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Alkohol benutzend, das Salzgemenge mit absolutem Alkohol. Als der verbleibende Salzrest schliesslich keine Reactionen mehr auf Essigsäure ergab, konnten, wie schon früher angegeben, die Buttersäure als Kupfersalz erhalten, die Ameisensäure durch schwache Reduction ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden.

Nach Entfernung der Buttersäure aus dem Salzgemisch durch Fällen mit einer concentr. Kupfersulfat-Lösung behandelte ich das erhaltene Filtrat analog den früheren Oxydationen, trieb die durch Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Wasserdämpfen ab, wobei ein an Essigsäure erinnernder Geruch entstand, und kochte das erhaltene Destillat in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit frisch gefälltem Bleihydroxyd. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages und Monat langem Stehen verblieb eine syrupöse, fadenziehende Masse, welche nach längerem Stehen im Exsiccator concentrisch gruppirte Krystallnadeln abschied. Die Bestimmung derselben auf ihren Bleigehalt wurde durch Glühen und Ueberführung in schwefelsaures Blei vorgenommen.

0.312 gr. ergaben 0.270 gr. Pb SO_4.

Gefunden:	Berechnet auf
58.95%	Pb. $(C_3 H_5 O_2)_2$: 58.64.

Die im Kolben verbliebene Flüssigkeit wurde nun mit kohlensaurem Natron versetzt, und das dadurch ausgeschiedene Chromoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Das schwach gefärbte Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt; es fielen wiederum braune Flocken aus, die derselben Natur, wie die bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen zu sein schienen, und auf keine Weise rein erhalten werden konnten. Dieselben ergaben mit Aether extrahirt geringe Mengen eines stark sauren, braungefärbten, unangenehm riechenden Productes: Durch Neutralisation des salzsauren Filtrates mit kohlensaurem Natron wurden die Natriumsalze dargestellt, welche durch Auskrystallisiren, Auslesen und Umkrystallisiren aus conc. Alkohol als baumförmig gruppirte Krystalle erhalten wurden. Dieselben ergaben die characteristische Reaction auf Oxalsäure.

Oxydation der Halogenproducte mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Die vorher erhaltenen Halogenproducte verlieren beim Erhitzen über 80° C. Halogenwasserstoff und ergaben bei der Analyse Halogengehalte, welche unter den berechneten Werthen der einfachen halogenisirten Producte liegen, allem Anschein nach von der theilweisen Zersetzung eines zweifach halogenisirten Productes herrührend.

Da nun diese Halogenatome eines Austausches gegen Atomgruppen schwer fähig sind, unterwarf ich diese Körper der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in wässriger Lösung.

Oxydation der chlorirten Producte.

15 gr. dieses Productes wurden unter der Annahme, dass zwei Chloratome an das Terpen in ihnen addirt sein möchten, mit den berechneten Mengen Kaliumbichromat in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gefüllt und unter tropfenweisem Zusatz der verdünnteu Schwefelsäure zwei Tage lang unter Erwärmen oxydirt. Nachdem der Kolbeninhalt als Zeichen der Beendigung der Oxydation eine grüne Farbe angenommen hatte, wurden die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen abgetrieben und der Kolbenrückstand, welcher neben dem Harz eine ziemliche Menge gelbweisser Flocken enthielt, filtrirt. Der Filterrückstand wurde nun längere

Zeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht, und das abgeschiedene Chromoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Im Filtrat mussten jetzt die Natriumsalze der schwer flüchtigen Säuren enthalten sein. Dasselbe auf die Hälfte seines Volumens eingedickt ergab auf Zusatz von Salzsäure eine starke Fällung weissgelber Flocken, welche durch Filtration getrennt und getrocknet einer Schmelzpunktbestimmung unterzogen wurden. Der grösste Theil sublimirte hierbei, ohne zu schmelzen. Diese Eigenschaft benutzte ich zur Reinigung dieser Säure, indem ich dieselbe wiederholt der Sublimation unterwarf, wobei geringe Antheile eines anderen Körpers verkohlten. Die Eigenschaft dieser Säure, ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren, ihre geringe Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether liessen die Annahme der Bildung von Terephtalsäure für berechtigt erscheinen. Die zur Identificirung dieses Körpers vorgenommenen Elementaranalysen führten zu folgenden Resultaten:

1. 0.222 gr. ergaben 0.473 gr. CO_1 und 0.079 gr. H_2O.
2. 0.1857 gr. ergaben 0.396 gr. CO_2 und 0.064 gr. H_2O.

Gefunden:

C	58.10%	58.15%
H	3.90%	3.82%

Berechnet auf $C_8H_6O_4$:

C	57.83%
H	3.61%

Ich schritt nun zur Darstellung des Kalksalzes dieser Säure, indem ich dieselbe in conc. Ammoniak

löste, das so erhaltene Ammoniumsalz filtrirte, concentrirte und mit Chlorcalciumlösung versetzte. Nach kurzer Zeit schieden sich Krystallblättchen aus, die von dem noch überschüssigen Chlorcalcium und Chlorammonium durch Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaligem Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die Bestimmungen des Wassers und des Kalkgehaltes führten zu folgenden Resultaten:

1. 0.4144 gr. ergaben 0.088 gr. H_2O 0.2134 gr. $CaSO_4$.
2. 0.382 gr. ergaben 0.081 gr. H_2O, 0.1984 gr. $CaSO_4$.

Gefunden:

H_2O	21.23%	21.20%
Ca	15.14%	15.27%

Berechnet für $CaC_8H_4O_4 + 3H_2O$:

H_2O	20.93%
Ca	15.50%

Es ist also bei der Oxydation neben geringen Mengen einer nicht definirbaren festen Säure, Terephtalsäure entstanden.

Oxydation der bromirten Producte.

15 gr. der aus den Einschmelzröhren verbliebenen Rückstände wurden mit 78 gr. Kaliumbichromat und Schwefelsäure, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, wie vorher oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation wurde das aufschwimmende Oel mit dem Harz abfiltrirt und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit kohlensaurem Natron gekocht. Hierbei wurden in dem Kühler die Dämpfe eines leicht

flüchtigen Productes condensirt, welches, mit Wasserdämpfen abdestillirt und abgeschieden, ein bittermandelähnlich riechendes, gelb gefärbtes Oel bildete. Dasselbe nach dem Trocknen der Destillation unterworfen, ging von 63°—170° C. ohne festen Siedepunkt über und zersetzte sich bei letzterer Temperatur unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Nach Filtration des von der Destillation mit Wasserdämpfen verbliebenen Kolbeninhaltes wurde das Filtrum wie vorher mit kohlensaurem Natron gekocht und durch Salzsäure gefällt. Die erhaltenen stark gelb gefärbten Flocken wurden wiederholt sublimirt und aus ihrem ganzen Verhalten als Terephtalsäure erkannt. Das salzsaure Filtrat zur Trockne eingedunstet, wurde nun mit Alkohol extrahirt und lieferte äusserst geringe Mengen eines krystallisirten Körpers von stark saurer Eigenschaft. — Das durch das Kochen mit kohlensaurem Natron nicht angegriffene Harz war selbst in heissem Alkohol nicht löslich nnd lieferte mit Aether gekocht sehr geringe Mengen eines schwach gelben weissen Productes neutraler Reaction.

Oxydation der jodirten Producte.

Mit einem Theil der jodirten Producte wurde nun analog den vorhergehenden Oxydationen verfahren und schliesslich durch Fällen mit Salzsäure geringe Mengen hellbrauner Flocken erhalten, die wiederholt gereinigt und getrocknet, unzersetzt sublimirten. — Durch die Oxydation hatten sich geringe zur Analyse nicht ausreichende Mengen eines weissen, campherartig riechenden Productes, welches stark mit Jodkrystallen ver-

mischt war, im Kühler abgeschieden, das vielleicht dem diese Eigenschaft besitzenden Monojodhydrat $C_{10} H_{17} J$ des Terpentinöls analog zusammengesetzt ist,

Die Einwirkung scheint derart vor sich zu gehen, dass unter Abspaltung von Jodwasserstoff Cymol gebildet wird, welches dann weiter zu Terephtalsäure oxydirt wird; während die abgespaltene Jodwasserstoffsäure zum Theil dazu gelangte, den eben erwähnten Körper zu bilden, der Hauptmenge selbst zu Wasser und Jod oxydirt zu werden.

$$C_{10} H_{16} J_2 + H J = C_{10} H_{17} J + J_2.$$

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die jodirten Producte.

Von vielen Terpenen ist nachgewiesen, dass dieselben zum Paracymol in naher Beziehung stehen, indem man dieselben durch Abspaltung zweier Wasserstoffatome in den Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{14}$ übergeführt hat. — Am rationellsten gelangt man zu diesem dadurch, dass man die Jodverbindungen der Terpene mit Kalilauge kocht.

Den Angaben über die vortheilhafteste Darstellung von Cymol aus Terpentinöl (Kekulé, Berichte 6. 437) folgend, habe ich 214 gr. Oel, welches zur Vermeidung einer zu starken Reaction mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, mit 100 gr. in Schwefelkohlenstoff gelösten Jods tropfenweise in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben unter Erwärmen versetzt. Die erhaltene schwere ölige Masse wurde nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdämpfen übergetrieben, und das durch Scheidetrichter abgeschiedene, überdestil-

lirte gelb gefärbte Oel nach dem Trocknen fractionirt destillirt. Es wurden folgende Portionen aufgefangen: 47—48°, 48°—52°, 52°—63°, 63°—68°, 68°—74°, 81°—85° 85° C. u. dann unter stetigem Steigen des Quecksilberfadens des Thermometers und Abspaltung von Jod bei 100° bis bis 166°, 166°—168°, 170°—175° und 175°—180° C. In keiner dieser Fractionen, von welchen die ersten hauptsächlich Schwefelkohlenstoff enthielten, konnten Jodmengen nachgewiesen werden, welche auf eine einheitliche Verbindung schliessen liessen. — Die Fractionen 166°—180° C. wurden darauf zwecks Darstellung von Cymol noch 6 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, der Alkohol abdestillirt und der verbleibende Rest über festem Kali wiederholt der Destillation unterworfen. Die erhaltenen Fractionen von 160°—168°, 168°—169°, 169°—171°, 171°—175°, 175°—176°, 176°—190°, und 190° C. wurden nun noch mit Schwefelwasserstoff behandelt und schliesslich über amorphem Phosphor aufbewahrt. Eine mit der Fraction 162°—165° C. vorgenommene Verbrennungsanalyse führte zu folgenden Resultaten:

0,2434 gr. ergaben 0,7829 gr. und CO_2 0,2629 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{14}$:
C 87,61%	C 89,55%
H 12,00%	H 10,45%.

Die Fraction 175°—176° ergab folgende Resultate:

1. 0,245 gr. gaben 0,7875 gr. CO_2 und 0,2557 gr. H_2O.
2. 0,1919 gr. gaben 0,6168 gr. CO_2 und 0,201 gr. H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{14}$:
C = 87,66%	87,87%	C 89,55%
H = 11,59%	11,63%	H 10,45%.

Die Analysen weisen darauf hin, dass beide Fractionen noch keine einheitlichen Körper sind, sondern trotz ihres Cymol ähnlichen Geruches aus Cymol bestehen vermengt mit wahrscheinlich noch andern Kohlenwasserstoffen und jedenfalls, wenn auch geringen Mengen eines Jod haltigen Productes. Da ich durch weitere Destillation über Kali und wiederholtes Fractioniren von der etwa 20 gr. betragenden Fraction 175—176 C. viel eingebüsst hätte, so versuchte ich die Darstellung der Sulfonsäure resp. des Barytsalzes derselben. —

15 gr. der erhaltenen Fraction wurden mit 75 gr. chemisch reiner conc. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler 6—8 Stunden erwärmt. Die Lösung der Fraction erfolgte ziemlich schnell, bis schliesslich nur sehr wenige Tropfen auf der tief dunkelbraunen Flüssigkeit, welche geringe Mengen von ausgeschiedenen Jod suspendirt enthielt, schwammen. Die Flüssigkeit wurde nun in einem dünnen Strahl in eine mit Wasser gefüllte Schaale unter Umrühren gegossen und das auf der Flüssigkeit sich abscheidende, Salbei ähnlich riechende Oel durch den Scheidetrichter getrennt. Dieses Oel konnte der Geringfügigkeit wegen keiner weiteren Untersuchung unterzogen werden.

Die Lösung der Sulfonsäure wurde nun wiederholt über eine drei Tage lang mit Salzsäure gekochte gut gewaschene Knochenkohle filtrirt, und das wasserhelle Filtrat unter Kochen mit chemisch reinem kohlensaurem Baryt neutralisirt. Nach dem Filtriren und Auswaschen des abgeschiedenen schwefelsauren Baryts wurde die fast farblose Lösung des sulfonsauren Barytsalzes zur Krystallation auf dem Wasserbade langsam eingedampft. Beim Erkalten setzten sich am Boden des Krystallationsgefässes perlmutterglänzende Blättchen ab, welcher Process sich beim weiteren Eindampfen der abfiltrirten Mutterlauge wieder-

holte. Zuletzt verblieb eine weisse, klebrige Masse, welche auch unter dem Mikroscop keine Spur von Krystallisation zeigte. Die erwähnten Blättchen wurden nun mehrfach der fractionirten Krystallisation unterworfen und schliesslich der Analyse unterzogen.

1. 0,254 gr. gaben 0,0214 gr. H_2O, u. 0,0956 gr. $BaSO_4$.

2. 0,411 gr. gaben 0,035 gr. H_2O u. 0,1542 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:

H_2O	8,42%	8,51%
Ba	22,12%	22,02%.

Berechnet auf $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$:

H_2O	8,75%
Ba	22,20%.

Aus vorliegenden Analysen geht zweifellos hervor, dass das Salz der Paracymolαsulfonsäure vorgelegen hat.

Die Untersuchungen der aus den Mutterlaugen erhaltenen klebrigen nicht krystallinischen Masse fielen in ihren Werthen von den vorstehenden, welche auch auf das nicht krystallinische Salz der β-Sulfonsäure passen, zu weit entfernt aus, so dass die Annahme der Bildung einer Disulfonsäure nicht ausgeschlossen zu sein scheint. Es wurden gefunden:

6,47% H_2O, und 28,68% Ba.

Da nur noch wenig Substanz dieses Körpers verblieben war, so musste ich von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand nehmen.

Versuch der Bildung eines Hydrates des Terpen's.

Characteristisch für viele Terpene sind ihre Verbindungen mit Wasser, welche bei längerem Stehen mit demselben oder besser durch wiederholtes Schütteln von 8 Theilen Terpen, 2 Theilen Salpetersäure vom sp. Gew. 1,25 und einem Theil Alkohol und Stehenlassen in einem offenen, flachen Gefäss schön krystallisirt erhalten wurden. Diesem bekannten Verfahren folgend versetzte ich 16 gr. des Oeles mit den verlangten Mengen Alkohol und Salpetersäure, und schüttelte in der ersten Zeit wiederholt durch. Es trat sehr bald eine Dunkelfärbung und eine Aenderung des Geruches ein, während nach Monate langem Stehen selbst bei Anwendung einer Temperatur von 22° C. keine Spur von Krystallisation constatirt werden konnte. Nachdem die überschüssige Salpetersäure durch Waschen mit Wasser entfernt worden und die Substanz lange Zeit über Chlorcalcium getrocknet worden war, schritt ich zu einer Elementaranalyse.

0,2996 gr. gaben 0,9845 gr. CO_2 und 0,284 gr. H_2O.

Gefunden:

C = 89,61%
H = 10,33%.

Berechnet für:

$C_{10}H_{16}2H_2O + H_2O$	$C_{10}H_{16}2H_2O$
C = 63,15%	C = 69,76
H = 11,57%	H = 11,62
O = 25,26%	O = 18,60

Aus dieser Analyse geht hervor, dass mit dem Terpen weder eine Bildung von Hydrat, noch eine bedeutende anderweitige Veränderung vor sich gegangen

ist. Der Destillation unterworfen trat bereits bei 120° C. Sieden ein, und es konnten unter stetigem Steigen des Quecksilberfadens des Thermometers die Fractionen 120°—150° C. gelblich, 150°—190° C. gelb, 190°—290° C. braun aufgefangen werden, während im Siedekölbchen ein schwarz gefärbtes stark brenzlich riechendes Harz verblieb.

Zusammenstellung der Resultate.

Der Hauptbestandtheil des Oeles der Saamen von Phellandrium aquaticum ist Phellandren, eine bei 171° C. siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung und Moleculargewicht der Formel $C_{10} H_{16}$ entspricht.

Wird dieses Phellandren unter Druck einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt, so wird ein weisser, amorpher, ausserordentlich leichter Körper erhalten, von der allgemeinen Formel $C_{10} H_{16}$.

Neben anderen, nicht näher definirten Sauerstoff-haltenden Körpern wurden in dem Oel Aethylalkohol und Bornel $C_{10} H_{16} O H$ gefunden.

Chlor und Brom bilden mit dem Phellandren unter Druck krystallisirte Verbindungen, doch sind dieselben derart leicht zersetzlich, dass nicht constatirt werden konnte, ob hier addirte oder substituirte Producte vorliegen.

Jod wirkt ähnlich ein, wird aber durch die sich bildende Jodwasserstoffsäure regenerirt.

Durch Chlorwasserstoff scheinen bestimmt zusammengesetzte Gemenge von Mono- und Bi-Chlorhydraten zu entstehen, in welchen das Phellandren für sich eine, dem Krystallwasser ähnliche, Rolle zu spielen scheint. Dieselben werden durch successive Abspaltung von Salzsäure in Chlorwasserstoffärmere Producte übergeführt.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein Körper der Formel $C_{10} H_{16} N_2 O_3$, welcher die Gruppe $N_2 O_3$ in sich geschlossen, an das Phellandren angelagert, enthaltend aufgefasst werden muss.

Durch Kochen des von der Destillation des Rohöls verbliebenen Harzes mit Kalilauge entsteht ein Körper der Formel $C_{10} H_{14} O$.

Durch Oxydation des Oeles mit Kaliumpermanganat entstehen: Normalbuttersäure, Propionsäure und vielleicht Spuren von Ameisensäure, als **flüchtige** — ein Körper der Formel $C_{10} H_{16} O_4$ und Oxalsäure als **feste** Säuren.

Die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure hinterlässt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Normalbuttersäure als **flüchtige,** Oxalsäure und eine in concentrischen Nadeln krystallisirende, bis jetzt nicht näher definirte Säure als **feste** Säuren.

Mit Chromsäure und Eisessig der Oxydation unterworfen ergab das Oel: Propionsäure, Buttersäure, vielleicht auch Ameisensäure als flüchtige, Oxalsäure und einen in braunen Flocken erhaltenen Körper als feste Säuren.

Die Oxydationen der Halogenproducte ergaben neben den bekannten flüchtigen Säuren, Oxalsäure und Terephtalsäure.

Durch Kochen der Jodproducte mit alkoholischer Kalilauge wurde ein unreines Cymol erhalten, welches sulfonirt nach dem Neutralisiren des Sulfonirungsproductes mit Baryumcarbonat das durch seinen Krystallwassergehalt characteristische Baryumsalz der Cymol-α-sulfonsäure schön krystallisirt abschied.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. TH. POLECK in Breslau angefangen und im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS in Freiburg i. B. abgeschlossen. Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. POLECK und Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS, für die mir freundlichst zugewandte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Carl Bauer.